

**THIS PAGE IS INSERTED BY OIPE SCANNING
AND IS NOT PART OF THE OFFICIAL RECORD**

Best Available Images

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

BLACK BORDERS

TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT ✓

BLURRY OR ILLEGIBLE TEXT

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLORED PHOTOS HAVE BEEN RENDERED INTO BLACK AND WHITE

VERY DARK BLACK AND WHITE PHOTOS

UNDECIPHERABLE GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE THE BEST AVAILABLE
COPY. AS RESCANNING *WILL NOT*
CORRECT IMAGES, PLEASE DO NOT
REPORT THE IMAGES TO THE
PROBLEM IMAGE BOX.**

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-174400

⑮ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月22日

G 21 K 4/00

N

8805-2G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 放射線画像変換パネル

⑯ 特 願 平2-299772

⑰ 出 願 平2(1990)11月7日

⑱ 発 明 者 本 田 哲 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑲ 発 明 者 網 谷 幸 二 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内
⑳ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉑ 代 理 人 弁理士 大井 正彦

明 細 書

1. 発明の名称

放射線画像変換パネル

2. 特許請求の範囲

金属表面を有する支持体と、輝尽性蛍光体層と、
輝尽性蛍光体層の保護層とを備えてなる放射線画
像変換パネルにおいて、

前記支持体の金属表面上に透明薄膜層を設け、
この透明薄膜層上に輝尽性蛍光体層を設けたこと
を特徴とする放射線画像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は輝尽性蛍光体層を用いた放射線画像変
換パネルに関するものであり、さらに詳しくは鮮
鋭性および感度共に実用的水準の高い放射線画像
を与える放射線画像変換パネルに関するものである。

(従来の技術)

例えば医療の分野においては、病気の診断にX
線画像のような放射線画像が多く用いられている。

放射線画像の形成方法としては、従来、被写体
を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に
照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視
光を通常の写真を撮るときと同じように、銀塩を
使用したフィルムに照射して現像する、いわゆる
放射線写真法が一般的であった。

しかるに、近年、銀塩を塗布したフィルムを使
用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法
として、被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収
させ、しかる後この蛍光体を例えば光または熱エ
ネルギーで励起することにより、この蛍光体に吸
収されて蓄積されていた放射線エネルギーを蛍光
として放射させ、この蛍光を検出して画像化する
方法が提案されている。

例えば米国特許第 3,859,527号明細書、特開昭
55-12144号公報には、輝尽性蛍光体を用い、可
視光線または赤外線を輝尽励起光として用いた放
射線画像変換方法が示されている。この方法は、
基板上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変
換パネルを使用するものであり、この放射線画像

変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて、被写体の各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で定露することによって各部に蓄積された放射線エネルギーを輝尽発光として放射させ、この光の強弱による光信号を例えば光電変換し、画像再生装置により画像化するものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生されるか、またはCRT上に再生される。

このような放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルには、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に、放射線吸収率および光変換率（両者を含めて以下「放射線感度」と称する）が高いことが必要であり、しかも画像の粒状性がよく、さらに高鮮鋭性であることが要求される。

ところで、従来の放射線写真法における画像の鮮鋭性が、蛍光スクリーン中の蛍光体の瞬間発光（放射線照射時の発光）の広がりによって決定さ

れるのは周知のとおりであるが、これに対し、輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は、放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体の輝尽発光の広がりによって決定されるのではなく、すなわち放射線写真法におけるように蛍光体の発光の広がりによって決定されるのではなく、輝尽励起光の当該パネル内での広がり依存して決定される。詳しく説明すると、この放射線画像変換方法においては、放射線画像変換パネルに蓄積された放射線画像情報は時系列化されて取り出されるので、ある時間（ t_1 ）に照射された輝尽励起光による輝尽発光は、望ましくはすべて採光されその時間に輝尽励起光が照射されていた当該パネル上のある画素（ x_1, y_1 ）からの出力として記録されるが、かりに輝尽励起光が当該パネル内で散乱等により広がり、照射画素（ x_1, y_1 ）の外側に存在する輝尽性蛍光体をも励起してしまうと、当該照射画素（ x_1, y_1 ）からの出力としてその画素よりも広い領域からの出力が記録されてしまう。従って、ある時間（ t_1 ）

に照射された輝尽励起光による輝尽発光が、その時間（ t_1 ）に輝尽励起光が真に照射されていた当該パネル上の画素（ x_1, y_1 ）からの発光のみであれば、その発光がいかなる広がりを持つものであろうと、得られる画像の鮮鋭性には影響がない。

このような状況の中で、放射線画像の鮮鋭性を改善する手段がいくつか提案されている。

例えば特開昭62-133399号公報には、前記放射線画像変換パネルが、支持体、光反射層、輝尽性蛍光体層の順に積層されて形成され、前記光反射層の反射面が金属面（以下「光反射金属層」と称する）であることを特徴とするパネルの形態が開示されている。この技術によれば、輝尽励起光が光反射金属層内に透過することがないので、従来の光反射白色絶縁層におけるような光反射層厚による光の散乱がなく、また、支持体にまで透過して支持体内で散乱することがなく、ともに読取り画像の鮮鋭性を低下させることがない。

（発明が解決しようとする課題）

しかし、上記の特開昭62-133399号公報の技術においては、支持体の金属表面すなわち光反射金属層が直接蛍光体層に接触する構成であるので、蛍光体層の形成工程、またはその後の加熱処理工程（アニーリング工程）、さらには形成後の経時過程において、支持体の表面の金属と蛍光体層とが化学反応を起こし、蛍光体層が劣化し、放射線感度が低下したり、当該金属層における光の透過率および反射率特性が変動する問題が生じた。

そこで、本発明の目的は、支持体の金属表面および蛍光体層の劣化を防止し得る構造であって、放射線感度および画像の鮮鋭性ともに良好な放射線画像変換パネルを提供することにある。

（課題を解決するための手段）

以上の目的を達成するために、本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、金属表面を有する支持体と蛍光体層との間に透明薄膜層を介在させることにより、支持体の金属表面および蛍光体層の劣化を防止できることを見出して、本発明を完成するに至ったものである。

そこで、本発明の放射線画像変換パネルは、金属表面を有する支持体と、輝尽性蛍光体層と、輝尽性蛍光体層の保護層とを備えてなる放射線画像変換パネルにおいて、前記支持体の金属表面上に透明薄膜層を設け、この透明薄膜層上に輝尽性蛍光体層を設けたことを特徴とする。

以下、本発明を具体的に説明する。

第1図は、本発明の放射線画像変換パネルの一例を示し、1は支持体、2は透明薄膜層、3は輝尽性蛍光体層、4は保護層である。

支持体1は、非金属製の基板1Aと、この基板1Aの一面側に設けられた金属層1Bとを備えてなり、この金属層1Bが支持体1の金属表面を構成している。この金属層1Bは、光反射層および遮光層としての機能を発揮するものである。なお、この金属層1Bは、光反射層と遮光層の機能をそれぞれ有する別個の層を積層して構成してもよい。

支持体1の金属層1B上に、透明薄膜層2が設けられ、この透明薄膜層2上に輝尽性蛍光体層3が設けられている。すなわち、透明薄膜層2は支

持体1の金属表面である金属層1Bと輝尽性蛍光体層3との間に設けられていて、両者の接触を防止している。そして、輝尽性蛍光体層3の上に空隙4Aを介して保護層4が設けられている。この空隙4Aには、乾燥された窒素ガス等が封入されている。

第2図は、本発明の放射線画像変換パネルの他の例を示し、金属製の支持体1'上に、順に、透明薄膜層2、輝尽性蛍光体層3、保護層4が設けられている。すなわち、この例では、第1図の金属層1Bの機能を金属製の支持体1'自身が備えている構成例である。

透明薄膜層2は、光散乱を防止するために透明で薄膜であることが必要である。具体的には、透明薄膜層2は、波長350~800nmの光に対する光透過率が50%以上のものであることが好ましい。さらに後述の支持体1の金属表面よりも輝尽性起光の入射側に着色層を設ける場合には、波長350~800nmの光に対する光透過率は80%以上であることが好ましい。また透明薄膜層2の層厚は、10

~ 3×10^4 Åが好ましく、特に無機化合物の場合は 10^3 ~ 10^4 Åが好ましく、有機化合物の場合は 10^4 ~ 10^5 Åが好ましい。

また透明薄膜層2は、支持体1、1'の金属表面および輝尽性蛍光体層3を劣化させないように化学的に安定であることが必要である。

従って、透明薄膜層2の構成材料としては、酸化物、塩化物、フッ化物、炭化物、あるいはポリマー、ゼラチン等が好適である。具体的には、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 等の酸化物、 MgF_2 、 CaF_2 等のフッ化物、 SiC 等の炭化物、 SiN 等の窒化物、PET、ビニルアルコールフィルム等のポリマー、ゼラチン等が好ましい。

透明薄膜層2の形成手段としては、特に限定されず、種々の薄膜形成法を利用することができる。具体的には、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法、塗布法等を挙げることができる。

第1図の金属層1Bは、光反射層および遮光層としての機能を果たすものであり、隣接する層と

の界面において光学的密度が異なり、すなわち反射率が異なり、かつ金属面であることが必要である。

この金属層1Bは、蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法、メッキ法により形成してもよいし、金属箔をラミネートして形成してもよい。特に、蒸着法等の気相堆積法によれば、金属層1Bの形成が容易であり、また非金属製の基板1A等の表面の凹凸の形状に関係なく容易に光反射層1Bを形成することができる。

金属層1Bを構成する金属としては、アルミニウム、金、銀、銅、クロム、ニッケル、白金、ロジウム、スズ等を挙げることができる。

金属層1Bの厚さは0.01~50 μm が好ましく、また輝尽性起光波長領域の光に対して50%以上、特に70%以上の平均反射率を有することが好ましい。この平均反射率は、積分球型分光光度計により測定することができる。

さらに、金属層1Bは、350~800nmの光に対して透過率が1%以下であることが好ましい。

第1図は非金属製の基板1Aを用いる例であるが、非金属材料としては、ガラス、セラミクス、あるいは各種高分子材料等を用いることができる。具体的には、石英ガラス、化学強化ガラス等のガラス、結晶化ガラス、アルミナあるいはジルコニアの焼結板等のセラミクス、あるいはセルローズアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネートフィルム等のプラスチックフィルムを挙げることができる。

第2図は金属製の支持体1'を用いる例であるが、かかる金属製の支持体1'としては、アルミニウム、アルミニウム-マグネシウム合金、鉄、ステンレス、銅、クロム、鉛等の金属シートを用いることができる。

基板1Aまたは支持体1'の厚さは、その材質等によって異なるが、一般的には100 μ m~5mmが好ましく、取扱いの利便性から、特に200 μ m~2mmが好ましい。

支持体側とは反対側の面に直接または空隙を介して保護層を設けることにより本発明の放射線画像変換パネルが製造される。なお、保護層上に直接輝尽性蛍光体層を設ける場合には、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、これを支持体に設ける手順を採ってもよい。

また、蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着し、支持体の金属表面上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

さらに、蒸着法においては、蒸着時、必要に応じて被蒸着物(支持体または保護層)を冷却または加熱してもよい。また、蒸着終了後に輝尽性蛍光体層を加熱処理(アニーリング)してもよい。また、蒸着法においては、必要に応じて O_2 、 H_2 等のガスを導入して反応性蒸着を行ってもよい。

スパッタリング法により輝尽性蛍光体層を形成する場合には、蒸着法と同様に金属表面を有する支持体をスパッタリング装置内に配置した後、装

輝尽性蛍光体層3は、真空蒸着法(以下適宜単に「蒸着法」と記す)、スパッタリング法、CVD法、イオンプレーティング法等の気相堆積法、あるいはあらかじめ輝尽性蛍光体または分散剤等をバインダー液中に懸濁、溶解させて調合した蛍光体塗料を単層もしくは性能別に分けて複数に塗設する塗布法によって形成することが好ましい。

蒸着法により輝尽性蛍光体層を形成する場合に、金属表面を有する支持体を蒸着装置内に設置した後、蒸着装置内を排気して 10^{-4} Torr程度の真空度とする。次いで、輝尽性蛍光体の少なくとも1種を抵抗加熱法、電子ビーム法等の方法により加熱蒸発させて、支持体の金属表面に輝尽性蛍光体を所定の厚さに堆積させる。

この結果、バインダーを含有しない輝尽性蛍光体層3が形成されるが、蒸着工程では複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また蒸着工程では、複数の抵抗加熱器または電子ビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

蒸着終了後、必要に応じて輝尽性蛍光体層の支

置内を一旦排気して 10^{-4} Torr程度の真空度とし、次いで、スパッタリング用のガスとしてAr、Ne等の不活性ガスをスパッタリング装置内を導入して、 10^{-4} Torr程度のガス圧とする。

次に、輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、支持体の金属表面に輝尽性蛍光体層を所定の厚さに堆積させる。

このスパッタリング工程では、蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、それぞれ異なった輝尽性蛍光体からなる複数のターゲットを用いて、同時または順次、ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

スパッタリング終了後、蒸着法と同様に必要に応じて輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対側に直接または空隙を介して保護層を設けることにより、本発明の放射線画像変換パネルが製造される。なお、保護層上に直接輝尽性蛍光体層を設ける場合には、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順を採ってもよい。

スパッタリング法においては、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットとして用い、これを同時または順次スパッタリングして、支持体の金属表面上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に、輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、スパッタリング法においては、必要に応じて O_2 、 H_2 等のガスを導入して反応性スパッタリングを行ってもよい。

さらに、スパッタリング法においては、スパッタリング時に必要に応じて被蒸着物(支持体または保護層)を冷却または加熱してもよい。また、スパッタリング終了後、輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

気相堆積法による輝尽性蛍光体層3の形成工程において、輝尽性蛍光体層の堆積速度は $0.1 \sim 50 \mu m/\text{分}$ が好ましい。堆積速度があまり小さいと生産性が低くなり、堆積速度があまり大きいと堆積速度のコントロールが困難となる。

また、気相堆積法による輝尽性蛍光体層3の形成工程において、支持体1の温度は 400°C 以下が

好ましい。この温度があまり高いときは、結晶化の進行により画像の鮮鋭性が低下しやすい。

また、気相堆積法でパネルを製作する場合は、蛍光体が直接金属に触れるので本発明の効果が大きい。

塗布法により輝尽性蛍光体層を形成する場合、用いられるバインダーとしては、例えばゼラチンのごときタンパク質、デキストランのごときポリサッカライドまたはアラビアゴム、ポリビニルチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン-塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール等のような通常層構成に用いられるバインダーが使用される。一般にバインダーは輝尽性蛍光体1重量部に対して $0.01 \sim 1$ 重量部の範囲で使用される。しかしながら、得られる放射線画像交換パネルの感度と鮮鋭性の点ではバインダーは少ない方が好ましく、塗布の容易さとの兼ね合いか

ら $0.03 \sim 0.2$ 重量部の範囲がより好ましい。

輝尽性蛍光体用塗料の調製は、ボールミル、サンドミル、アトライター、三本ロールミル、高速インペラー分散機、Kadyミルおよび超音波分散機等の分散装置を用いて行われる。調製された塗料をドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーター等を用いて支持体上に塗布し、乾燥することにより輝尽性蛍光体層が形成される。前記塗料を保護層上に塗布し、乾燥した後に輝尽性蛍光体層と支持体とを接着してもよい。

なお、輝尽性蛍光体層用塗料中に、輝尽性蛍光体層蛍光体粒子の分散性を向上させる目的で、ステアリン酸、フタル酸、カプロン酸、製油性界面活性剤等の分散剤を混合してもよい。また必要に応じてバインダーに対する可塑剤を添加してもよい。

前記可塑剤の例としては、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル等のフタル酸エステル、リン酸トリクレシル、リン酸トリフェニル等のリン酸エステル、コハク酸ジイソデシル、アジピン酸ジオ

クチル等の脂肪族2価脂肪酸エステル、グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチル等のグリコール酸エステル等が挙げられる。

輝尽性蛍光体を懸濁した塗料の調製に用いられる溶剤の例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール等の低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル等の低級脂肪酸と低級アルコールとのエステルシオキサン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル、トリオール、キシロール等の芳香族、メチレンクロライド、エチレンクロライド等のハロゲン化炭化水素およびそれらの混合物等が挙げられる。

気相堆積法、塗布法、いずれの場合においても、輝尽性蛍光体層3の層厚は、目的とする放射線画像交換パネルの放射線感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが、 $30 \sim 1000 \mu m$ が好ましく、

特に50~500 μm が好ましい。輝尽性蛍光体層3の層厚が小さすぎるときは、放射線吸収率が低下するため放射線感度が悪くなる。

保護層4は、輝尽性蛍光体層3を物理的にまたは化学的に保護するために設けられるものである。この保護層4は、第1図または第2図のように空隙4Aを介して設けてもよいし、保護層用の塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよい。またあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。

保護層4を空隙4Aを介して設ける場合、当該保護層の構成材料としては、透光性がよく、シート状に成形できるものが使用される。保護層は輝尽励起光および輝尽発光を効率よく透過するために、広い波長範囲で高い光透過率を示すことが望ましく、光透過率は80%以上が好ましい。

そのようなものとしては、例えば、石英、ホウケイ酸ガラス、化学的強化ガラス等の板ガラスや、PET、延伸ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の有機高分子化合物が挙げられる。ホウケイ酸ガ

ラスは330nm~2.8 μm の波長範囲で80%以上の光透過率を示し、石英ガラスではさらに短波長においても高い光透過率を示す。

さらに、保護層4の表面に、MgF₂等の反射防止層を設けると、輝尽励起光および輝尽発光を効率よく透過すると共に、鮮鋭性の低下を小さくする効果もあり好ましい。

保護層4を輝尽性蛍光体層3上に直接設ける場合、当該保護層の構成材料としては、酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ナイロン等を用いることができる。また、この保護層4は、蒸着法、スパッタリング法等により、SiC、SiO₂、SiN、Al₂O₃等の無機物質を被層して形成してもよい。この場合には、保護層4の層厚は、保護層を蛍光体層に直接設ける場合は、0.1~100 μm が好ましく、空隙4Aを設ける場合は50 μm ~5mm、好ましくは

100 μm ~3mmである。

また、保護層4の厚さは、50 μm ~5mmであり、良好な防湿性を得るためには、100 μm ~3mmが好ましい。

本発明の放射線画像変換パネルにおいては、画像の鮮鋭性をさらに高めるために、支持体1の金属表面よりも輝尽励起光の入射側に着色層を設けてもよい。

この着色層は、輝尽性蛍光体層3の全層にわたって設けてもよいし、輝尽性蛍光体層3の表層部分、支持体1の金属表面に近接した層部分、保護層4のいずれかに設けてもよい。また2つ以上の層に設けてもよい。また、本発明に係る透明薄膜層を着色するようにしてもよい。

この着色層は、輝尽性蛍光体を輝尽発光させるための輝尽励起光の少なくとも一部を吸収する機能を果たすものであり、輝尽励起光波長領域の光に対する平均反射率が輝尽発光波長領域の光に対する平均反射率よりも小さくなるような光吸収特性を有することが好ましい。

着色剤としては、有機系または無機系の着色剤を用いることができ、色相的には青色または緑色系統の着色剤が好ましい。

本発明において「輝尽性蛍光体」とは、最初の光または高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、化学的または電気的等の刺激（輝尽励起）により、最初の光または高エネルギー放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体をいうが、実用的な面からは、波長が500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体が好ましい。

輝尽性蛍光体層を構成する輝尽性蛍光体としては、以下のものを用いることができる。

- (1) 特開昭48-80487号公報に記載のBaS₂O₃:A。(ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001≤x<1モル%を満たす数を表す。)で表される蛍光体。
- (2) 特開昭48-80489号公報に記載のSrSO₃:A。(ただし、Aは、Dy、Tb、Tmの少なくとも1種を表し、xは0.001≤x<1モル%を

満たす数を表す。)で表されている蛍光体。

(3) 特開昭51- 29889号公報に記載の Na_2SO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 等にMn, Dy, Tbの少なくとも1種を添加した蛍光体。

(4) 特開昭52- 30487号公報に記載の BeO , LiF , MgSO_4 , CaF_2 等の蛍光体。

(5) 特開昭53- 39277号公報に記載の Li , B , O ; Cu , Ag 等の蛍光体。

(6) 特開昭54- 47883号公報に記載の Li , O (B , O); Cu (ただし、 x は $2 < x \leq 3$ を満たす数を表す。); Li , O (B , O); Cu , Ag (ただし、 x は $2 < x \leq 3$ を満たす数を表す。)等の蛍光体。

(7) 米国特許第 3,859,527号明細書に記載の $\text{SrS} : \text{Ce}$, Sm , $\text{SrS} : \text{Eu}$, Sm , La , O , $\text{S} : \text{Eu}$, Sm , (Zn , Cd) $\text{S} : \text{Mn}$, X (ただし、 X はハロゲンを表す。)で表される蛍光体。

(8) 特開昭55- 12142号公報に記載の $\text{ZnS} : \text{Cu}$, Pb 蛍光体。

(9) 同55- 12142号公報に記載の一般式が BaO

くとも1種を表し、 x は、 $0 < x < 0.1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(13) 特開昭55- 12145号公報に記載の一般式が $(\text{Ba})_{1-x}(\text{M})_x \text{FX} : y\text{A}$ (ただし、 M は、 Mg , Ca , Sr , Zn , Cd の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl , Br , I の少なくとも1種を表し、 A は、 Eu , Tb , Ce , Tm , Dy , Pr , Ho , Nd , Yb , Er の少なくとも1種を表し、 x , y は、 $0 \leq x \leq 0.6$, $0 \leq y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(14) 特開昭55- 84389号公報に記載の一般式が $\text{BaFX} : x\text{Ce}$, $y\text{A}$ (ただし、 X は、 Cl , Br , I の少なくとも1種を表し、 A は、 In , Tl , Gd , Sm , Zr の少なくとも1種を表し、 x , y は、 $0 < x \leq 2 \times 10^{-4}$, $0 < y \leq 5 \times 10^{-4}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(15) 特開昭55-160078号公報に記載の一般式が $\text{M}_2\text{FX} \cdot x\text{A} : y\text{Ln}$ (ただし、 M は、 Mg , Ca , Ba , Sr , Zn , Cd の少なくとも1種を表し、 A は、 BeO , MgO , CaO , SrO ,

$x\text{Al}_2\text{O}_3$, Eu (ただし、 x は $0.8 \leq x \leq 10$ を満たす数を表す。)で表されるアルミン酸バリウム蛍光体。

(10) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $\text{M}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : \text{A}$ (ただし、 M は、 Mg , Ca , Sr , Zn , Cd , Ba を表し、 A は、 Ce , Tb , Eu , Tm , Pb , Tl , Bi , Mn の少なくとも1種を表し、 x は、 $0.5 \leq x < 2.5$ を満たす数を表す。)で表されるアルカリ土類金属ケイ酸塩系蛍光体。

(11) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg}, \text{Ca})_2\text{FX} : e\text{Eu}^{2+}$ (ただし、 X は、 Br , Cl の少なくとも1種を表し、 x , y , e は、それぞれ、 $0 < x + y \leq 0.6$, $xy \neq 0$, $10^{-4} \leq e \leq 5 \times 10^{-3}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(12) 同55- 12142号公報に記載の一般式が $\text{LnO}_2\text{X} : x\text{A}$ (ただし、 Ln は、 La , Y , Gd , Lu の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl , Br の少なくとも1種を表し、 A は、 Ce , Tb の少な

BaO , ZnO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , In_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , SnO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , ThO_2 の少なくとも1種を表し、 Ln は、 Eu , Tb , Ce , Tm , Dy , Pr , Ho , Nd , Yb , Er , Sm , Gd の少なくとも1種を表し、 X は、 Cl , Br , I の少なくとも1種を表し、 x , y は、 $5 \times 10^{-4} \leq x \leq 0.5$, $0 < y \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表される希土類元素付着2価金属フルオロハライド蛍光体。

(16) 同55-160078号公報に記載の一般式が $\text{ZnS} : \text{A}$, (Zn , Cd) $\text{S} : \text{A}$, $\text{CdS} : \text{A}$, $\text{ZnS} : \text{A}$, X , $\text{CdS} : \text{A}$, X (ただし、 A は、 Cu , Ag , Au , Mn のいずれかを表し、 X は、ハロゲンを表す。)で表される蛍光体。

(17) 特開昭58- 38278号公報に記載の一般式 (I) $x\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{NX}_2 : y\text{A}$
一般式 (II) $\text{M}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot y\text{A}$
(式中、 M , N は、それぞれ、 Mg , Ca , Sr , Ba , Zn , Cd の少なくとも1種を表し、 X は、

F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb, Tl, Mn, Snの少なくとも1種を表し、x, yは、 $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(18)特開昭59-155487号公報に記載の

一般式(Ⅲ) $n\text{ReX}_x \cdot m\text{AX}'_y : x\text{Eu}$

一般式(Ⅳ) $n\text{ReX}_x \cdot m\text{AX}'_y : x\text{Eu}, y\text{Sm}$

(式中、Reは、La, Gd, Y, Luの少なくとも1種を表し、Aは、Ba, Sr, Caの少なくとも1種のアルカリ土類金属を表し、X, X'は、F, Cl, Brの少なくとも1種を表し、x, yは、 $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$ を満たす数を表し、n/mは、 $1 \times 10^{-3} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(19)特開平2-58593号公報に記載の一般式

$a\text{BaX}_x \cdot (1-a)\text{BaY}_y : b\text{Eu}^{++}$

(式中、X, Yは、それぞれ、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種を表し、X≠Yであり、a,

bは、 $0 < a < 1$ 、 $10^{-4} < b < 10^{-1}$ を満たす数を表す。)で表される蛍光体。

(20)特開昭61-72087号公報に記載の一般式

$M, X \cdot aM, X' : bM, X'' : cA$

(ただし、M₁は、Li, Na, K, Rb, Csの少なくとも1種のアルカリ金属を表し、M₂は、Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, Niの少なくとも1種の2価の金属を表し、M₃は、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, Inの少なくとも1種の3価の金属を表し、X, X', X''は、F, Cl, Br, Iの少なくとも1種のハロゲンを表し、Aは、Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu, Mgの少なくとも1種の金属を表し、a, b, cは、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 < c \leq 0.2$ を満たす数を表す。)で表されるアルカリハライド蛍光体。

本発明においては、このアルカリハライド蛍光

体が蒸着法に好適であることから特に好ましく用いることができる。

ただし、本発明においては、以上の蛍光体に限定されず、放射線を照射した後、輝尽励起光を照射した場合に輝尽蛍光を示す蛍光体であればその他の蛍光体をも用いることができる。

第3図は本発明の放射線画像変換パネルを用いて構成された放射線画像変換装置の概略を示し、5は放射線発生装置、6は被写体、7は放射線画像変換パネル、8は輝尽励起光源、9は放射線画像変換パネル7より放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、10は光電変換装置9で検出された信号を画像として再生する再生装置、11は再生装置10により再生された画像を表示する表示装置、12は輝尽励起光と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。

第3図の放射線画像変換装置においては、放射線発生装置5からの放射線Rは被写体6を通して放射線画像変換パネル7に入射する。この入射した放射線Rは放射線画像変換パネル7の輝尽性

蛍光体層3に吸収され、そのエネルギーが蓄積され、放射線透過像の蓄積像が形成される。次に、この蓄積像を輝尽励起光源8からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放射させる。

放射される輝尽発光の強弱は、蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置9で光電変換し、再生装置10によって画像として再生し、表示装置11によって表示することにより、被写体6の放射線透過像を観察することができる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を比較例と共に説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではない。

(実施例1)

厚さが1.0mmの結晶化ガラス板からなる基板上に、蒸着法により厚さが2000Åのアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、金属表面を有する支持体を得た。

この支持体の金属表面上に、蒸着法により、厚

さが2000ÅのSiO₂の蒸着膜(350~800 nmにおける光透過率(以下単に「光透過率」と記す):90%以上)からなる透明薄膜層を形成した。

透明薄膜層の光透過率の測定は、透過率測定用として透明石英ガラス板(厚さ1.0mm)に所定膜厚の透明薄膜層のみを形成し、それを透明石英ガラス板(厚さ1.0mm)を参照用サンプルとし、分光光度計(日立型557型)を用いて190~900 nmの範囲で行った。また、保護層の光透過率の測定も同様に分光光度計を用いて行った。

透明薄膜層が設けられた支持体を蒸着装置内に配置し、支持体の温度を200℃に、蒸着装置内の真空度を10⁻⁴Torrに設定し、透明薄膜層上への蒸着物質の堆積速度が5 μm/分となる条件下で蒸着を行って、厚さ300 μmの輝尽性蛍光体(RbBr:Tl)の蒸着膜からなる輝尽性蛍光体層を透明薄膜層上に形成した。

次に、輝尽性蛍光体層の結晶性を高めるために、温度400℃でアニーリングを行った。

このアニーリング後の輝尽性蛍光体層上に、空

Dを得た。

(実施例5)

実施例1において、透明薄膜層を、厚さが2000 ÅのSiNの蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:80%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルEを得た。

(実施例6)

実施例1において、支持体を、厚さが0.3mmのアルミニウム板からなる支持体に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルFを得た。

(実施例7)

実施例8において、透明薄膜層を、厚さが2000 ÅのMgF₂の蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルGを得た。

(実施例8)

実施例8において、透明薄膜層を、厚さが2000 ÅのSiCの蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発

明を介してガラス封止タイプの保護層を設けて、第1図に示す成の本発明の放射線画像変換パネルAを得た。なお、空隙には乾燥した窒素ガスを充填した。

(実施例2)

実施例1において、透明薄膜層を、厚さが2000 ÅのMgF₂の蒸着膜からなる透明薄膜層(光透過率:90%以上)に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルBを得た。

(実施例3)

実施例1において、金属層をクロムからなる厚さ2000 Åの蒸着膜に変更し、透明薄膜層の厚さを3000 Åに変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネルCを得た。

(実施例4)

実施例1において、金属層をクロムからなる厚さ2000 Åの蒸着膜に変更し、透明薄膜層を、厚さが1000 ÅのZrOの蒸着膜と厚さが1000 ÅのSiO₂の蒸着膜の2層構成の透明薄膜層に変更したほかは同様にして本発明の放射線画像変換パネル

明の放射線画像変換パネルHを得た。

(実施例9)

平均粒子径8.5 μmのRbBr:Tl輝尽性蛍光体8重量部と、ポリビニルブチラール樹脂1重量部とを溶剤(シクロヘキサノン)8重量部を用いて、混合、分散し、輝尽性蛍光体層用塗布液を調製した。

次に、水平に置かれた定盤上に、蒸着法により厚さが2000 Åのアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、さらに蒸着法により厚さが2000 ÅのSiO₂の蒸着膜からなる透明薄膜層を形成した厚さ1.0mmの結晶化ガラスを支持体として置き、この支持体の四周縁に前記塗布液の流れ止め用の枠を設けた。

前記塗布液を保護層上に流延し、25℃で一昼夜放置することによって輝尽性蛍光体粒子を沈降分離させ、輝尽性蛍光体層を形成した。その後、前記輝尽性蛍光体層をさらに乾燥させ、その上に空隙を全してガラス封止タイプの保護層を設けて第1図に示す構成の本発明の放射線画像変換パネル

Iを得た。

この放射線画像変換パネルIの輝尽性蛍光体層の厚さは300 μ mである。

(実施例10)

平均粒子径8.5 μ mのBaFBr:Eu輝尽性蛍光体8重量部と、ポリビニルブチラール樹脂1重量部とを溶剤(シクロヘキサノン)8重量部を用いて、混合、分散し、輝尽性蛍光体層用塗布液を調製した。

次に、水平に置かれた定盤上に、別途形成した厚さ5 μ mのポリエチレンフィルムを保護層として置き、この保護層の四辺縁に前記塗布液の流れ止め用の枠を設けた。

前記塗布液を保護層上に流延し、25℃で一昼夜放置することによって輝尽性蛍光体粒子を沈降分離させ、輝尽性蛍光体層を形成した。その後、前記輝尽性蛍光体層をさらに乾燥させ、その上に支持体として、蒸着法により厚さが2000 \AA のアルミニウムの蒸着膜からなる金属層を形成し、さらに蒸着法により厚さが2000 \AA のSiO₂の蒸着膜か

らなる透明薄膜層を形成した厚さ200 μ mのカーボンブラック練り込みポリエチレンテレフタレートフィルムを接着させて本発明の放射線画像変換パネルJを得た。

この放射線画像変換パネルJの輝尽性蛍光体層の厚さは300 μ mである。

(比較例1~10)

実施例1~10において、透明薄膜層を設けないほかはそれぞれ実施例1~10と同様にして比較用の放射線画像変換パネルa~jを得た。

(評価)

以上のようにして得られた本発明に係る放射線画像変換パネルA~Jと比較用の放射線画像変換パネルa~jをそれぞれ用いて、第3図に示す構成の放射線画像変換装置を製作し、実際に画像を形成する試験を行い、放射線感度、画像の鮮鋭性を調べた。

また、放射線画像変換パネルA~Jおよびa~jのそれぞれを、温度45℃、相対湿度85%の条件下で60日間放置して強制的に経時加速試験を行い、

上記と同様にしてその後の放射線感度、画像の鮮鋭性を調べた。

結果をまとめて後記表1および表2に示す。

なお、表1および表2における放射線感度および鮮鋭性は、それぞれ実施例1、9において得られた値とともに100とした際の相対値である。また、放射線感度は、X線照射後半導体レーザー光で励起した際の発光量である。また、鮮鋭性は、変調伝達関数(MTF)を調べて評価した。ただし、空間周波数が0.5、1.0、2.0サイクル/mm時の解像度(%)の和に基づいた値である。

表 1

	支持体	金属層	透明薄膜層 (光透過率)	放射線感度	鮮鋭性		支持体	金属層	透明薄膜層	放射線感度	鮮鋭性
実施例 1	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	比較例 1	実施例 1 と同じ	実施例 1 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例 2	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	MgF ₂ (90%以上) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	比較例 2	実施例 2 と同じ	実施例 2 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例 3	結晶化ガラス 1.0 mm	クロム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 3000 Å	80 (80)	95 (95)	比較例 3	実施例 3 と同じ	実施例 3 と同じ	——	5 (3)	85 (60)
実施例 4	結晶化ガラス 1.0 mm	クロム 2000 Å	ZrO ₂ /SiO ₂ (70%以上) 各 1000 Å	70 (70)	100 (100)	比較例 4	実施例 4 と同じ	実施例 4 と同じ	——	5 (3)	65 (60)
実施例 5	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SIN (80%以上) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	比較例 5	実施例 5 と同じ	実施例 5 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例 6	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	比較例 6	実施例 6 と同じ	実施例 6 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例 7	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	MgF ₂ (90%以上) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	比較例 7	実施例 7 と同じ	実施例 7 と同じ	——	80 (75)	100 (95)
実施例 8	アルミニウム 0.3 mm	支持体と一体	SiC (90%以上) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	比較例 8	実施例 8 と同じ	実施例 8 と同じ	——	80 (75)	100 (95)

表 2

	支持体	金属層	透明薄膜層 (光透過率)	放射線感度	鮮鋭性		支持体	金属層	透明薄膜層	放射線感度	鮮鋭性
実施例 9	結晶化ガラス 1.0 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (5)	100 (60)	比較例 9	実施例 9 と同じ	実施例 9 と同じ	——	90 (2)	100 (60)
実施例 10	PET 0.2 mm	アルミニウム 2000 Å	SiO ₂ (90%以上) 2000 Å	100 (5)	100 (60)	比較例 10	実施例 10 と同じ	実施例 10 と同じ	——	90 (2)	100 (60)

表 1、表 2 の「放射線感度」および「鮮鋭性」の欄において、カッコ内は、強制劣化後の値である。

表 1 および表 2 から明らかなように、本発明に係る放射線画像変換パネル A～J によれば、放射線感度および鮮鋭性のいずれも良好な結果が得られる。

このように良好な結果が得られるのは、本発明の放射線画像変換パネルにおいては、支持体の金属表面と輝尽性蛍光体層との間に透明薄膜層が存在して両者の接触が防止されており、従って、蒸着時（温度 200℃）およびアニーリング時（温度 400℃）においても、支持体の金属表面および輝尽性蛍光体層が化学的にきわめて安定な状態にあるからであると考えられる。

しかし、比較用の放射線画像変換パネル a～j は、放射線感度および／または鮮鋭性の点で本発明の放射線画像変換パネル A～J よりも劣っている。これは、比較用の放射線画像変換パネルでは透明薄膜層が設けられていないため、アニーリング工程において支持体の金属表面が輝尽性蛍光体層の輝尽性蛍光体と化学反応を起こして腐食し、そのため放射線感度、画像の鮮鋭性が劣るものと

考えられる。

（発明の効果）

以上詳細に説明したように、本発明の放射線画像変換パネルによれば、支持体の金属表面と輝尽性蛍光体層との間に透明薄膜層を設けたので、支持体の金属表面が、輝尽性蛍光体層の輝尽性蛍光体によって腐食されるおそれがなく、長期間にわたり物理的および化学的に安定しており、放射線感度および画像の鮮鋭性が初期から良好であり、しかもこの良好な特性が長期間にわたり安定に発揮される。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の放射線画像変換パネルの一例を示す断面図、

第 2 図は本発明の放射線画像変換パネルの他の例を示す断面図、

第 3 図は放射線画像変換装置の概略を示す説明図である。

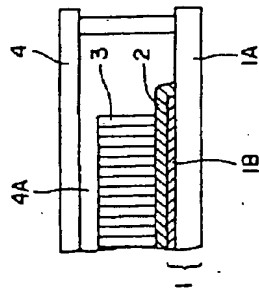
1 … 支持体 1A … 非金属製の基板
1B … 金属層 1' … 金属製の支持体

- 2…透明薄膜層 3…輝尽性蛍光体層
- 4…保護層 5…放射線発生装置
- 6…被写体
- 7…放射線画像交換パネル
- 8…輝尽励起光源 9…光电変換装置
- 10…再生装置 11…表示装置
- 12…フィルター

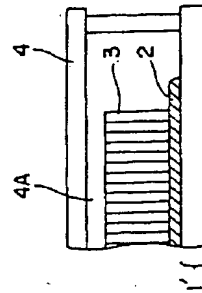
代理人 井 琢 士 大 井 正 彦



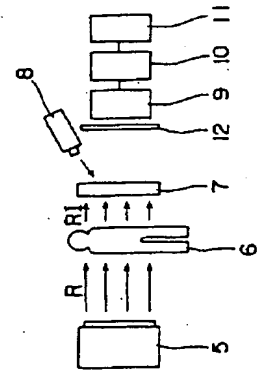
★ 1 図



★ 2 図



★ 3 図



(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(11) Japanese Laid-Open Patent Application (Kokai) No.
H4-174400

(12) Official Gazette for Laid-Open Patent Applications (A)

(51) Int. Cl.5: Classification Symbols: Internal Office
Registration Nos.:

G 21 K 4/00 N 8805-2G

(43) Disclosure Date: June 22, 1992

Request for Examination: Not yet submitted

Number of Claims: 1

(Total of 12 pages [in original])

(54) Title of the Invention: Radiation Image Conversion
Panel

(21) Application No. H2-299772

(22) Filing Date: November 7, 1990

(72) Inventor: Satoshi Honda

c/o 1 Sakura-machi, Hino-shi, Tokyo

(72) Inventor: Koji Amitani

c/o 1 Sakura-machi, Hino-shi, Tokyo

(71) Applicant: Konica Corporation

1-26-2 Nishi Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo

(74) Agent: Masahiko Oi, Patent Attorney

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

Radiation Image Conversion Panel

2. Claims

A radiation image conversion panel comprising a support having a metal surface; a stimuable phosphor layer; and a protective layer for the stimuable phosphor layer,

wherein said radiation image conversion panel is characterized in that a transparent thin film layer is provided over the metal surface of the support, and the stimuable phosphor layer is provided over this transparent thin film layer.

3. Detailed Description of the Invention

Field of Industrial Utilization

The present invention relates to a radiation image conversion panel that features a stimuable phosphor layer, and more particularly relates to a radiation image conversion panel that can provide radiation images with a practically

high level of radiation sensitivity and sharpness.

Prior Art

In the field of medicine, for example, radiation images such as X-ray images are commonly used in the diagnosis of diseases.

So-called radiophotography is a standard method for obtaining X-ray images, in which X-rays transmitted through a subject are directed at a phosphor layer (fluorescent screen) to generate visible light, and this visible light is then directed at a film made from a silver salt, and the film is developed, just as in conventional photography.

In recent years, however, a method has been proposed for extracting images directly from the phosphor layer, without using a film coated with a silver salt. In this method, the radiation transmitted through a subject is absorbed by a phosphor, after which this phosphor is excited with light or thermal energy, for instance, which causes the radiation energy absorbed and accumulated in the phosphor to radiate as fluorescence, and this fluorescence is detected and imaged.

For example, U.S. Patent 3,859,527 and Japanese Laid-Open Patent Application S55-12144 disclose a radiation image conversion method in which a stimutable phosphor is employed and visible light or infrared rays are used as the

stimulating light. This method employs a radiation image conversion panel comprising a stimuable phosphor layer formed over a support. Here, radiation transmitted through a subject is directed at the stimuable phosphor layer to accumulate radiation energy [in a pattern] corresponding to the degree to which the various parts of the subject transmit radiation, thereby forming a latent image. After this, the stimuable phosphor layer is scanned with the stimulating light to cause the radiation energy accumulated in the various areas to radiate, an optical signal based on the intensity of this light is subjected to photo-electric conversion, for example, and this product is imaged with an image reproduction apparatus. The final image is reproduced either as a hard copy or on a CRT.

The radiation image conversion panel having a stimuable layer used in this radiation image conversion method must have high radiation absorption and photo-electric conversion rates (hereinafter these characteristics will be collectively referred to as "radiation sensitivity"), on a par with those of the above-mentioned radiophotography method that makes use of a fluorescent screen, and furthermore the image needs to have good graininess and high sharpness.

It is common knowledge that the sharpness of the image in a conventional radiophotography method is determined by the spread of the instantaneous emission of the phosphor

(emission upon irradiation) in the fluorescent screen, whereas the sharpness of the image in a radiation image conversion method that makes use of a stimuable phosphor is determined not by the spread of the stimulated emission of the stimuable phosphor in the radiation image conversion panel, that is, not by the spread of the emission of the phosphor as in a radiophotography method, but rather by the spread of the stimulating light within the panel. More specifically, in this radiation image conversion method, the radiation image information accumulated in the radiation image conversion panel is extracted in time series, so preferably all of the stimulated emission generated by the stimulating light emitted at a certain time (t_i) is collected and recorded as the output from certain pixels (x_i, y_i) on the panel from which the stimulating light was emitted during that time, but if the stimulating light is spread out in the panel by scattering or the like so that even the stimuable phosphor present on the outside of the irradiated pixels (x_i, y_i) is stimulated, then the output from a broader area than that of these pixels (x_i, y_i) will end up being recorded as the output of these pixels. Consequently, if the stimulated emission generated by the stimulating light emitted at a certain time (t_i) consists solely of the emission from those pixels (x_i, y_i) on the panel actually irradiated with the stimulating light at the time (t_i), then the emission, regardless of its spread, will have no effect on the sharpness

of the resulting image.

In light of this situation, several methods have been proposed for improving the sharpness of radiation images.

For example, Japanese Laid-Open Patent Application S62-133399 discloses a panel aspect characterized in that the above-mentioned radiation image conversion panel is formed by the successive lamination of a support, a light reflecting layer, and a stimuable phosphor layer, and the reflecting surface of this light reflecting layer is a metal surface (hereinafter referred to as "light reflecting metal layer"). With this art, the stimulating light does not pass into the light reflecting metal layer, so there is no scattering of light linked to the thickness of the light reflecting layer as in the case of a conventional light reflecting white pigment layer, nor is the light transmitted all the way to the support and scattered within the support, so there is no decrease in the sharpness of the read image.

Problems Which the Invention is Intended to Solve

With the art discussed in the above-mentioned Japanese Laid-Open Patent Application S62-133399, however, the metal surface of the support, that is, the light reflecting metal layer, is in direct contact with the phosphor layer, so in the step of forming the phosphor layer, or in the subsequent heat treatment step (annealing), or as time passes after

formation, the phosphor layer and the metal on the surface of the support may undergo chemical reactions that degrade the phosphor layer and lower the radiation sensitivity, or there may be variance in the light transmissivity and reflectance in the metal layer.

In view of this, it is an object of the present invention to provide a radiation image conversion panel whose structure prevents degradation of the phosphor layer and the metal surface of the support, and with which the radiation sensitivity and image sharpness are both good.

Means Used to Solve the Above-Mentioned Problems

The inventors conducted diligent research aimed at achieving the stated object, and as a result arrived at the present invention upon discovering that degradation of the phosphor layer and the metal surface of the support can be prevented by interposing a transparent thin film layer between the phosphor layer and the support having a metal surface.

Specifically, the present invention is a radiation image conversion panel comprising a support having a metal surface, a stimuable phosphor layer, and a protective layer for the stimuable phosphor layer, wherein said radiation image conversion panel is characterized in that a transparent thin film layer is provided over the metal surface of the

support, and the stimuable phosphor layer is provided over this transparent thin film layer.

The present invention will now be described in specific terms.

Fig. 1 illustrates an example of the radiation image conversion panel of the present invention. Reference numeral 1 is a support, 2 is a transparent thin film layer, 3 is a stimuable phosphor layer, and 4 is a protective layer.

The support 1 comprises a non-metal substrate 1A and a metal layer 1B provided on one side of this substrate 1A. This metal layer 1B constitutes the metal surface of the support 1. This metal layer 1B functions as both a light reflecting layer and a light blocking layer. This metal layer 1B may instead have a laminated structure consisting of separate layers, one having the function of a light reflecting layer and one a light blocking layer.

The transparent thin film layer 2 is provided over the metal layer 1B of the support 1, and the stimuable phosphor layer 3 is provided over this transparent thin film layer 2. Specifically, the transparent thin film layer 2 is provided between the stimuable phosphor layer 3 and the metal layer 1B (the metal surface) of the support 1, and prevents contact between the two. The protective layer 4 is provided over the stimuable phosphor layer 3 with a space 4A therebetween. This space 4A is filled with dry nitrogen gas or the like.

Fig. 2 illustrates another example of the radiation image conversion panel of the present invention, in which the transparent thin film layer 2, the stimuable phosphor layer 3, and the protective layer 4 are successively provided over a metal support 1'. Specifically, in this example the metal support 1' itself functions as the metal layer 1B in Fig. 1.

The transparent thin film layer 2 must be a thin film that is transparent in order to prevent light scattering. In specific terms, the transparent thin film layer 2 preferably has an optical transmissivity of at least 50% with respect to light with a wavelength of 350 to 800 nm. Furthermore, if a colored layer is provided to the side closer to where the stimulating light is incident than the metal surface of the support 1 (discussed later), then the optical transmissivity should be at least 80% with respect to light with a wavelength of 350 to 800 nm. The thickness of the transparent thin film layer 2 is preferably 10 to 3×10^5 Å, with 10^3 to 10^4 Å being particularly favorable in the case of an inorganic compound, and 10^4 to 10^5 Å in the case of an organic compound.

The transparent thin film layer 2 must also be chemically stable so that it will not degrade the stimuable phosphor layer 3 or the metal surface of the support 1 or 1'.

Therefore, favorable examples of the material of which the transparent thin film layer 2 is made include oxides,

nitrides, fluorides, carbides, polymers, and gelatin. Specifically, it is preferable to use SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , or another such oxide, MgF_2 , CaF_2 , or another such fluoride, SiC or another such carbide, SiN or another such nitride, PET, vinyl alcohol film, or another such polymer, or gelatin, for example.

There are no particular restrictions on the means for forming the transparent thin film layer 2, and various thin film formation methods can be employed. Specific examples include vacuum metallizing, sputtering, ion plating, and coating.

The metal layer 1B in Fig. 1 functions as both a light reflecting layer and a light blocking layer, and it must be a metal surface with a different optical density, that is, a different reflectance, at the interface with its adjacent layer.

This metal layer 1B may be formed by vacuum metallizing, sputtering, ion plating, or [regular] plating, or may be formed by the lamination of metal foil. In particular, if a vapor phase deposition method such as metallizing is used, it will be easier to form the metal layer 1B, and the metal layer 1B can be formed easily regardless of the roughness of the surface of the non-metal substrate 1A and so forth.

Examples of the metal that makes up the metal layer 1B include aluminum, gold, silver, copper, chromium, nickel, platinum, rhodium, and tin.

The thickness of the metal layer 1B is preferably 0.01 to 50 μm , and the average reflectance with respect to light in the stimulating light wavelength band should be at least 50%, and particularly at least 70%. This average reflectance can be measured with an integrating sphere type of spectrophotometer.

The metal layer 1B preferably has a transmissivity of no more than 1% with respect to light of 350 to 800 nm.

Fig. 1 is an example in which the non-metal substrate 1A is used, and glass, a ceramic, any of various macromolecular materials, or the like can be used as this non-metal material. Specific examples include quartz glass, chemically reinforced glass, and other such glass, ceramics such as sintered sheets of zirconia, alumina, or crystallized glass, and plastic films such as cellulose acetate films, polyester films, polyethylene terephthalate films, polyamide films, polyimide films, triacetate films, and polycarbonate films.

Fig. 2 is an example in which the metal support 1' is used, and aluminum, aluminum-magnesium alloys, iron, stainless steel, copper, chromium, lead, or another such metal sheet can be used as this metal support 1'.

The thickness of the substrate 1A or the support 1' will vary with the materials thereof and other factors, but 100 μm to 5 mm is generally favorable, and a range of 200 μm to 2 mm is particularly good in terms of ease of handling.

The stimuable phosphor layer 3 is preferably formed by vacuum metallizing (hereinafter referred to as "metallizing" for the sake of simplicity), sputtering, CVD, ion plating, or other such vapor phase deposition method, or by a coating method in which a stimuable phosphor or a phosphor paint prepared by suspending or dissolving a dispersant or the like in a binder is applied in a single layer or in multiple layers separated by function.

If the stimuable phosphor layer is formed by metallizing, the support having a metal surface is placed in a metallizing apparatus, after which the inside of the apparatus is evacuated to a degree of vacuum of about 10^{-6} Torr. Next, at least one type of stimuable phosphor is heated and evaporated by resistance heating, with an electron beam, or by another such method to deposit the stimuable phosphor in the specified thickness on the metal surface of the support.

As a result, the stimuable phosphor layer 3 containing no binder is formed, but it is also possible to form the stimuable phosphor layer in two or more steps in the metallizing step. It is also possible in the metallizing step to perform co-metallizing using a plurality of resistance heaters or electron beams.

Upon completion of the metallizing, a protective layer is provided as needed on the opposite side of the stimuable phosphor layer from the support side, either directly or via

a space, thereby manufacturing the radiation image conversion panel of the present invention. If the stimuable phosphor layer is provided directly over the protective layer, then the sequence may instead be such that the stimuable phosphor layer is formed over the protective layer, after which this product is provided to the support.

In the metallizing, it is also possible to subject the stimuable phosphor raw material to co-metallizing using a plurality of resistance heaters or electron beams, and form the stimuable phosphor layer simultaneously with the synthesis of the desired stimuable phosphor on the metal surface of the support.

Furthermore, in this metallizing method, the component to be metallized (the support or the protective layer) may be cooled or heated as needed during the metallizing. The stimuable phosphor layer may also be subjected to a heat treatment (annealing) upon completion of the metallizing. Reactive metallizing may also be performed as needed, in which a gas such as O₂ or H₂ is introduced.

If the stimuable phosphor layer is formed by sputtering, then just as with metallizing, a support having a metal surface is placed in the sputtering apparatus, the inside of the apparatus is first evacuated to a degree of

vacuum of about 10^{-6} Torr,¹ and then an inert gas such as Ar or Ne is introduced as a sputtering gas into the sputtering apparatus to bring the pressure up to about 10^{-2} Torr.

Sputtering is then performed using a stimuable phosphor as the target, and a stimuable phosphor layer is deposited in the specified thickness on the metal surface of the support.

In this sputtering step, just as with metallizing, it is also possible for the stimuable phosphor layer to be formed in two or more steps. Another possibility is for the stimuable phosphor layer to be formed by sputtering a plurality of targets each composed of a different stimuable phosphor, either simultaneously or successively.

Upon completion of this sputtering, just as with metallizing, a protective layer is provided as needed on the opposite side of the stimuable phosphor layer from the support side, either directly or via a space, thereby manufacturing the radiation image conversion panel of the present invention. If the stimuable phosphor layer is provided directly over the protective layer, then the sequence may instead be such that the stimuable phosphor layer is formed over the protective layer, after which this product is provided to the support.

¹ Translator's note: Many of the superscripts in the original are of poor legibility.

In this sputtering, it is also possible to use a plurality of stimuable phosphor raw materials as targets and sputter these either simultaneously or successively so as to form the stimuable phosphor layer simultaneously with the synthesis of the desired stimuable phosphor on the metal surface of the support. Reactive sputtering, in which a gas such as O₂ or H₂ is introduced, may also be performed as needed in this sputtering method.

Furthermore, in this sputtering method, the component to be metallized (the support or the protective layer) may be cooled or heated as needed during the sputtering. The stimuable phosphor layer may also be subjected to a heat treatment upon completion of the sputtering.

In the step of forming the stimuable phosphor layer 3 by vapor phase deposition, the rate at which the stimuable phosphor layer is deposited is preferably 0.1 to 50 $\mu\text{m}/\text{min}$. Productivity will be low if the deposition rate is too low, but the deposition rate will be difficult to control if it is too high.

Also, in the step of forming the stimuable phosphor layer 3 by vapor phase deposition, the temperature of the support 1 is preferably 400°C or lower. If this temperature is too high, crystallization will proceed and tend to reduce the sharpness of the image.

The effect of the present invention is greater when the panel is produced by a vapor phase deposition method

because the phosphor is in direct contact with the metal.

When the stimuable phosphor layer is formed by coating, the binder can be any one ordinarily used in layer formation, such as gelatin and other proteins, dextran and other polysaccharides, or gum arabic, polyvinyl butyral, polyvinyl acetate, nitrocellulose, ethyl cellulose, a vinylidene chloride/vinyl chloride copolymer, polymethyl methacrylate, a vinyl chloride/vinyl acetate copolymer, polyurethane, cellulose acetate butyrate, or polyvinyl alcohol. The binder is generally used in an amount of 0.01 to 1 weight part per weight part of stimuable phosphor. However, a small binder content is preferable in terms of the sensitivity and sharpness of the resulting radiation image conversion panel, and a range of 0.03 to 0.2 weight part is preferred from the standpoint of striking a good balance with ease of coating.

A stimuable phosphor paint can be prepared by using a ball mill, sand mill, attriter, triple roll mill, high-speed impeller disperser, Kady mill, ultrasonic disperser, or the like. The paint thus prepared is applied over the support using a doctor blade, roll coater, knife coater, or the like, and the coating is dried to form the stimuable phosphor layer. The stimuable phosphor layer and the support may also be bonded together after the protective layer has been coated with the above-mentioned paint and dried.

Stearic acid, phthalic acid, caproic acid, a lipophilic surfactant, or another such dispersant may also be mixed into the stimuable phosphor layer paint in an effort to improve the dispersibility of the phosphor particles in the stimuable phosphor layer. A plasticizer for the binder may also be added as needed.

Examples of the above-mentioned plasticizer include phthalic esters such as diethyl phthalate and dibutyl phthalate; phosphoric esters such as tricresyl phosphate and triphenyl phosphate; aliphatic dibasic acid esters such as diisodecyl succinate and dioctyl adipate; and glycolic esters such as ethylphthalylethyl glycolate and butylphthalylbutyl glycolate.

Examples of solvents used for preparing the paint in which the stimuable phosphor is suspended include lower alcohols such as methanol, ethanol, isopropanol, and n-butanol; ketones such as acetone, methyl ethyl ketone, and methyl isobutyl ketone; ester dioxanes of a lower fatty acid and lower alcohol such as methyl acetate, ethyl acetate, and n-butyl acetate; ethers such as ethylene glycol monoethyl ether, and ethylene glycol monomethyl ether; aromatics such as triol and xylol; halogenated hydrocarbons such as methylene chloride and ethylene chloride; and mixtures of these.

Whether vapor phase deposition or coating is employed, the thickness of the stimuable phosphor layer 3 will vary

with the targeted radiation sensitivity of the radiation image conversion panel, the type of stimuable phosphor, and other such factors, but 30 to 1000 μm is favorable, and 50 to 500 μm is particularly good. If the stimuable phosphor layer 3 is too thin, there will be a decrease in radiation absorption, so radiation sensitivity will suffer.

The protective layer 4 is provided in order to chemically or physically protect the stimuable phosphor layer 3. This protective layer 4 may be provided via the space 4A as shown in Figs. 1 or 2, or it may be formed by directly coating the stimuable phosphor layer with a coating solution for the protective layer. A separately formed protective layer may also be bonded over the stimuable phosphor layer.

When the protective layer 4 is provided via the space 4A, the material that makes up the protective layer is one that has good transparency and can be formed into a sheet. In order for it to efficiently transmit the stimulating light and stimulated emission, the protective layer preferably exhibits high transmissivity over a wide range of wavelengths, and the optical transmissivity should be at least 80%.

Examples of such materials include quartz glass, borosilicate glass, chemically reinforced glass, and other such sheet glass, and PET, drawn polypropylene, polyvinyl chloride, and other such organic macromolecular compounds. Borosilicate glass exhibits optical transmissivity of at

least 80% at wavelengths ranging from 330 nm to 2.6 μm , while quartz glass exhibits high optical transmissivity at even shorter wavelengths.

Furthermore, it is good to provide an anti-reflective layer of MgF_2 or the like to the surface of the protective layer 4 because the stimulating light and stimulated emission will be transmitted more efficiently, and this will also lessen the decrease in sharpness.

When the protective layer 4 is provided directly over the stimuable phosphor layer 3, the material that makes up this protective layer can be cellulose acetate, nitrocellulose, polymethyl methacrylate, polyvinyl butyral, polyvinyl formal, polycarbonate, polyester, polyethylene terephthalate, polyethylene, vinylidene chloride, nylon, or the like. This protective layer 4 may be formed by building up an inorganic substance such as SiC , SiO_2 , SiN , or Al_2O_3 by metallizing, sputtering, or another such method. In this case, if the protective layer is provided directly to the phosphor layer, the thickness of the protective layer 4 should be 0.1 to 100 μm , and if the space 4A is provided, this thickness should be 50 μm to 5 mm, and preferably 100 μm to 3 mm.

The thickness of the protective layer 4 is 50 μm to 5 mm, but a range of 100 μm to 3 mm is preferable in order to obtain good moisture resistance.

With the radiation image conversion panel of the

present invention, a colored layer may be provided to the side closer to where the stimulating light is incident than the metal surface of the support 1 in order to further enhance the sharpness of the image.

This colored layer may be provided over the entire stimuable phosphor layer 3, or it may be provided just to the surface layer part of the stimuable phosphor layer 3, or to the layer portion closest to the metal surface of the support 1, or to the protective layer 4. Or, two or more layers may be provided. The transparent thin film layer in the present invention may also be colored.

This colored layer serves to absorb at least part of the stimulating light used to stimulate the stimuable phosphor to emission, and preferably has optical absorption characteristics such that the average reflectance with respect to light in the stimulating light wavelength band is less than the average reflectance with respect to light in the stimulated emission wavelength band.

An organic or inorganic colorant can be used for the colorant here, and in terms of hue, a blue or green colorant is preferable.

The "stimuable phosphor" referred to in the present invention is a phosphor that exhibits stimulated emission corresponding to the amount of irradiation with initial light or high-energy radiation when excited (stimulated) optically, thermally, mechanically, chemically, electrically, or

otherwise after being irradiated with initial light or high-energy radiation, but for practical purposes, a phosphor that exhibits stimulated emission [when irradiated] with stimulating light with a wavelength of at least 500 nm is preferable.

Any of the following can be used as the stimuable phosphor that makes up the stimuable phosphor layer.

(1) A phosphor expressed by $\text{BaSO}_4:\text{Ax}$ (where A is at least one of Dy, Tb, and Tm, and x is a number that satisfies $0.001 \leq x < 1$ mole %) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S48-80487

(2) A phosphor expressed by $\text{SrSO}_4:\text{Ax}$ (where A is at least one of Dy, Tb, and Tm, and x is a number that satisfies $0.001 \leq x < 1$ mole %) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S48-80489

(3) A phosphor obtained by adding at least one of Mn, Dy, and Tb to Na_2SO_4 , CaSO_4 , BaSO_4 , or the like, as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S51-29889

(4) A phosphor such as BeO , LiF , MgSO_4 , or CaF_2 as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S52-30487

(5) A phosphor such as $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu,Ag}$ as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S53-39277

(6) A phosphor such as $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_2)_x:\text{Cu}$ (where x is a number that satisfies $2 < x \leq 3$) or $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_2)_x:\text{Cu,Ag}$ (where x is a number that satisfies $2 < x \leq 3$) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S54-47883

(7) A phosphor expressed by SrS:Ce,Sm , SrS:Eu,Sm , $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Eu,Sm}$, or $(\text{Zn, Cd})\text{S:Mn,X}$ (where X is a halogen) as disclosed in U.S. Patent 3,859,527

(8) A phosphor ZnS:Cu,Pb phosphor as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12142

(9) A barium aluminate phosphor expressed by the general formula $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (where x is a number that satisfies $0.8 \leq x \leq 10$) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12142

(10) An alkaline earth metallosilicate-based phosphor expressed by the general formula $\text{MAO} \cdot x\text{SiO}_2\text{:A}$ (where MA is Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, or Ba, A is at least one of Ce, Tb, Eu, Tm, Pb, Tl, Bi, and Mn, and x is a number that satisfies $0.5 \leq x < 2.5$) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12142

(11) A phosphor expressed by the general formula $(\text{Ba}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Ca}_y)\text{FX:eEu}^{2+}$ (where X is at least one of Br and Cl, and x, y, and e are numbers that satisfy $0 < x + y \leq 0.6$, $xy \neq 0$, and $10^{-3} \leq e \leq 5 \times 10^{-2}$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12142

(12) A phosphor expressed by the general formula LnOX:xA (where Ln is at least one of La, Y, Gd, and Lu, X is at least one of Cl and Br, A is at least one of Ce and Tb, and x is a number that satisfies $0 < x < 0.1$) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12142

(13) A phosphor expressed by the general formula

(Ba_{1-x}(MA)_x)FX:yA (where MA is at least one of Mg, Ca, Sr, Zn, and Cd, X is at least one of Cl, Br, and I, A is at least one of Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, and Er, and x and y are numbers that satisfy $0 \leq x \leq 0.6$ and $0 \leq y \leq 0.2$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-12145

(14) A phosphor expressed by the general formula BaFX:xCe,yA (where X is at least one of Cl, Br, and I, A is at least one of In, Tl, Gd, Sm, and Zr, and x and y are numbers that satisfy $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ and $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-84389

(15) A rare earth element-activated divalent metallic fluorohalide phosphor expressed by the general formula MAFX · xA:yLn (where MA is at least one of Mg, Ca, Ba, Sr, Zn, and Cd, A is at least one of BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Al₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, In₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, GeO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, and ThO₂, Ln is at least one of Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sm, and Gd, X is at least one of Cl, Br, and I, and x and y are numbers that satisfy $5 \times 10^{-5} \leq x \leq 0.5$ and $0 < y \leq 0.2$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-160078

(16) A phosphor expressed by the general formula ZnS:A, (Zn,Cd)S:A, CdS:A, ZnS:A,X, or CdS:A,X (where A is Cu, Ag, Au, or Mn, and X is a halogen) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S55-160078

(17) A phosphor expressed by

General Formula I: $xM_3(PO_4)_2 \cdot NX_2:yA$ or

General Formula II: $M_3(PO_4)_2 \cdot yA$

(where M and N are each at least one of Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, and Cd, X is at least one of F, Cl, Br, and I, A is at least one of Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Sb, Tl, Mn, and Sn, and x and y are numbers that satisfy $0 < x \leq 6$ and $0 \leq y \leq 1$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S59-38278

(18) A phosphor expressed by

General Formula III: $nReX_3 \cdot mAX'_2:xEu$ or

General Formula IV: $nReX_3 \cdot mAX'_2:xEu,ySm$

(where Re is at least one of La, Gd, Y, and Lu, A is at least one alkaline earth metal from among Ba, Sr, and Ca, X and X' are at least one of F, Cl, and Br, x and y are numbers that satisfy $1 \times 10^{-4} < x < 3 \times 10^{-1}$ and $1 \times 10^{-4} < y < 1 \times 10^{-1}$, respectively, and n/m is a number that satisfies $1 \times 10^{-3} < n/m < 7 \times 10^{-1}$) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S59-155487

(19) A phosphor expressed by the general formula $aBaX_2$

$\cdot (1 - a)BaY_2:bEu^{2+}$ (where X and Y are each at least one of F, Cl, Br, and I, $X \neq Y$, and a and b are numbers that satisfy $0 < a < 1$ and $10^{-5} < b < 10^{-1}$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application H2-58593

(20) An alkali halide phosphor expressed by the general formula $MAX \cdot aMBX'_2 \cdot bMCX''_3:cA$ (where MA is at least one

alkali metal from among Li, Na, K, Rb, and Cs, MB is at least one divalent metal from among Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu, and Ni, MC is at least one trivalent metal from among Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, and In, X, X', and X" are at least one halogen from among F, Cl, Br, and I, A is at least one metal from among Eu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu, and Mg, and a, b, and c are numbers that satisfy $0 \leq a < 0.5$, $0 \leq b < 0.5$, and $0 < c \leq 0.2$, respectively) as disclosed in Japanese Laid-Open Patent Application S61-72087

In the present invention, this alkali halide phosphor can be used to particular advantage because it is preferable for metallizing.

The present invention is not limited, however, to the phosphors listed above, and any other phosphor can also be used as long as it is one that exhibits stimulated emission when irradiated first with radioactive rays and then with stimulating light.

Fig. 3 is a simplified view of a radiation image conversion apparatus in which the radiation image conversion panel of the present invention is used. Reference numeral 5 is a radiation generator, 6 is a subject, 7 is a radiation image conversion panel, 8 is a stimulating light source, 9 is a photo-electric converter that detects stimulated

emission from the radiation image conversion panel 7, 10 is a reproduction unit for reproducing as images the signals detected by the photo-electric converter 9, 11 is a display unit for displaying the images reproduced by the reproduction unit 10, and 12 is a filter for separating the stimulating light and stimulated emission so that only the stimulated emission is transmitted.

With the radiation image conversion apparatus in Fig. 3, radiation R from the radiation generator 5 goes through the subject 6 and is incident on the radiation image conversion panel 7. This incident radiation RI is absorbed by the stimuable phosphor layer 3 of the radiation image conversion panel 7, the energy thereof is accumulated, and an accumulated image of the radiation-transmitted image is formed. This accumulated image is then excited by the stimulating light from the stimulating light source 8 and radiated as stimulated emission.

The intensity of the stimulated emission thus radiated is proportional to the amount of accumulated radiation energy, so this optical signal can be subjected to photo-electric conversion with the photo-electric converter 9 (such as a photomultiplier tube), reproduced as an image by the reproduction unit 10, and displayed by the display unit 11, allowing the radiation-transmitted image of the subject 6 to be viewed.

Examples

Examples of the present invention will now be described along with comparative examples, but the present invention is not limited to these aspects.

Example 1

A metal layer composed of a deposited film of aluminum with a thickness of 2000 Å was formed by metallizing on a support consisting of a crystallized glass sheet with a thickness of 1.0 mm, the product of which was a support having a metal surface.

A transparent thin film layer composed of a deposited film of SiO₂ (optical transmissivity at 350 to 800 nm (hereinafter referred to simply as "optical transmissivity"): at least 90%) with a thickness of 2000 Å was formed by metallizing over the metal surface of this support.

The optical transmissivity of the transparent thin film layer was measured over a range of 190 to 900 nm using a spectrophotometer (Hitachi model 557), using a transparent sheet of quartz glass (1.0 mm thick) as a reference sample, and using the product of forming just a transparent thin film layer in a specific thickness over a transparent sheet of quartz glass (1.0 mm thick) as the measurement sample. The same spectrophotometer was also used to measure the optical transmissivity of the protective layer.

The support on which the transparent thin film layer had been provided was placed in a metallizing apparatus, the temperature of the support was raised to 200°C and the degree of vacuum inside the metallizing apparatus was set to 10-6 Torr, and metallizing was performed under conditions such that the rate of deposition of metallizing substance onto the transparent thin film layer would be 5 $\mu\text{m}/\text{min}$, which formed a stimuable phosphor layer composed of a metallized film of a stimuable phosphor (RbBr:Tl) with a thickness of 300 μm over the transparent thin film layer.

Annealing was then performed at a temperature of 400°C in order to raise the crystallinity of the stimuable phosphor layer.

Following this annealing, a glass-sealed protective layer was provided over the stimuable phosphor layer with a space in between, which yielded the radiation image conversion panel A of the present invention shown in Fig. 1. The space was filled with dry nitrogen gas.

Example 2

A radiation image conversion panel B of the present invention was obtained in the same manner as in Example 1, except that the transparent thin film layer was changed to a transparent thin film layer composed of a metallizing film of MgF_2 with a thickness of 2000 Å (optical transmissivity: at least 90%).

Example 3

A radiation image conversion panel C of the present invention was obtained in the same manner as in Example 1, except that the metal layer was changed to a metallizing film composed of chromium with a thickness of 2000 Å, and the thickness of the transparent thin film layer was changed to 3000 Å.

Example 4

A radiation image conversion panel D of the present invention was obtained in the same manner as in Example 1, except that the metal layer was changed to a metallizing film composed of chromium with a thickness of 2000 Å, and the transparent thin film layer was changed to one with a two-layer structure comprising a metallizing film of ZrO with a thickness of 1000 Å and a metallizing film of SiO₂ with a thickness of 1000 Å.

Example 5

A radiation image conversion panel E of the present invention was obtained in the same manner as in Example 1, except that the transparent thin film layer was changed to a transparent thin film layer composed of a metallizing film of SiN with a thickness of 2000 Å (optical transmissivity: at least 80%).

Example 6

A radiation image conversion panel F of the present invention was obtained in the same manner as in Example 1, except that the support was changed to a support composed of an aluminum sheet with a thickness of 0.3 mm.

Example 7

A radiation image conversion panel G of the present invention was obtained in the same manner as in Example 6, except that the transparent thin film layer was changed to a transparent thin film layer composed of a metallizing film of MgF₂ with a thickness of 2000 Å (optical transmissivity: at least 90%).

Example 8

A radiation image conversion panel H of the present invention was obtained in the same manner as in Example 6, except that the transparent thin film layer was changed to a transparent thin film layer composed of a metallizing film of SiC with a thickness of 2000 Å (optical transmissivity: at least 90%).

Example 9

A coating solution for forming a stimuable phosphor layer was prepared by mixing and dispersing 8 weight parts of an RbBr:Tl stimuable phosphor with an average particle size of 8.5 μm and 1 weight part polyvinyl butyral resin in 8 weight parts solvent (cyclohexanone).

A sheet of crystallized glass with a thickness of 1.0 mm, on which a metal layer composed of a metallizing film of aluminum with a thickness of 2000 Å had been formed by metallizing, and on which a transparent thin film layer composed of a metallizing film of SiO₂ with a thickness of 2000 Å had also been formed by metallizing, was placed as a support on a horizontally leveled surface plate, and a frame was provided around the four sides of this support to prevent the above-mentioned coating solution from running out.

The coating solution was cast over the protective layer and left overnight at 25°C to allow the stimuable phosphor particles to settle out and form a stimuable phosphor layer. After this, the stimuable phosphor layer was further dried, and over this a glass-sealed protective layer was provided with a space in between, which yielded the radiation image conversion panel I of the present invention with the structure shown in Fig. 1.

The thickness of the stimuable phosphor layer in this radiation image conversion panel I was 300 µm.

Example 10

A coating solution for forming a stimuable phosphor layer was prepared by mixing and dispersing 8 weight parts of a BaFBr:Eu stimuable phosphor with an average particle size of 8.5 µm and 1 weight part polyvinyl butyral resin in 8 weight parts solvent (cyclohexanone).

A polyethylene film that had been separately formed in a thickness of 5 μm was placed as a protective layer on a horizontally leveled surface plate, and a frame was provided around the four sides of this protective layer to prevent the above-mentioned coating solution from running out.

The coating solution was cast over the protective layer and left overnight at 25°C to allow the stimuable phosphor particles to settle out and form a stimuable phosphor layer. After this, the stimuable phosphor layer was further dried, and over this was bonded as a support a polyethylene terephthalate film into which carbon black had been kneaded and which had a thickness of 200 μm , and on which a metal layer composed of a metallizing film of aluminum in a thickness of 2000 Å had been formed by metallizing, and on which a transparent thin film layer composed of a metallizing film of SiO₂ with a thickness of 2000 Å had also been formed by metallizing. This yielded the radiation image conversion panel J of the present invention.

The thickness of the stimuable phosphor layer in this radiation image conversion panel J was 300 μm .

Comparative Examples 1 to 10

Comparative radiation image conversion panels a to j were obtained in the same manner as in Examples 1 to 10, respectively, except that no transparent thin film layer was

provided.

Evaluation

The radiation image conversion panels A to J pertaining to the present invention and the comparative radiation image conversion panels a to j obtained above were each used to produce a radiation image conversion apparatus with the structure shown in Fig. 3. A test was conducted in which actual images were formed, and the radiation sensitivity and image sharpness were evaluated.

Also, the radiation image conversion panels A to J and a to j were each subjected to an accelerated aging test by being left for 60 days at a temperature of 45°C and a relative humidity of 85%, and the radiation sensitivity and image sharpness after this test were examined in the same manner as above.

These results are compiled in Tables 1 and 2 below.

The radiation sensitivity and sharpness in Tables 1 and 2 are relative values when the values obtained in Examples 1 and 9 were used as a basis of 100. The radiation sensitivity is the amount of emission upon stimulation with semiconductor laser light following X-ray irradiation. The sharpness was evaluated by examining the modification transmission function (MTF). [This sharpness value] is based on the sum of the resolution (%) when the spatial frequency was 0.5, 1.0, and 2.0 cycles/mm.

Table 1

	Support	Metal layer	Transparent thin film layer (optical transmissivity)	Radiation sensitivity	Sharpness		Support	Metallayer	Transparent thin film layer (optical trans.)	Radiation sensitivity	Sharpness
Ex. 1	crystallized glass 1.0 mm	aluminum 2000 Å	SiO ₂ (≥ 90%) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	Com p. Ex. 1	same as Ex. 1	same as Ex. 1	—	80 (75)	100 (95)
Ex. 2	crystallized glass 1.0 mm	aluminum 2000 Å	MgF ₂ (≥ 90%) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	Com p. Ex. 2	same as Ex. 2	same as Ex. 2	—	80 (75)	100 (95)
Ex. 3	crystallized glass 1.0 mm	chromium 2000 Å	SiO ₂ (≥ 90%) 3000 Å	80 (80)	95 (95)	Com p. Ex. 3	same as Ex. 3	same as Ex. 3	—	5 (3)	65 (60)
Ex. 4	crystallized glass 1.0 mm	chromium 2000 Å	ZrO/SiO ₂ (≥ 70%) 1000 Å each	70 (70)	100 (100)	Com p. Ex. 4	same as Ex. 4	same as Ex. 4	—	5 (3)	65 (60)
Ex. 5	crystallized glass 1.0 mm	aluminum 2000 Å	SiN (≥ 80%) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	Com p. Ex. 5	same as Ex. 5	same as Ex. 5	—	80 (75)	100 (95)
Ex. 6	aluminum 0.3 mm	integrated with	SiO ₂ (≥ 90%) 2000 Å	100 (100)	100 (100)	Com p. Ex. 6	same as Ex. 6	same as Ex. 6	—	80 (75)	100 (95)

		support	2000 Å			6				
Ex 7	aluminum 0.3 mm	integrated with support	MgF2 (\geq 90%) 2000 Å	95 (95)	100 (100)	Com p. Ex. 7	same as Ex. 7	same as Ex. 7	80 (75)	100 (95)
Ex 8	aluminum 0.3 mm	integrated with support	SiC (\geq 90%) 2000 Å	90 (90)	100 (100)	Com p. Ex. 8	same as Ex. 8	same as Ex. 8	80 (75)	100 (95)

Table 2

	Support	Metal layer	Transparen t thin film layer (optical transmissi vity)	Radia tion sensi tivity	Sharp ness		Supp ort	Meta l layer	Transpare nt thin film layer (optical trans.)	Radia tion sensi tivity	Sharp ness
Ex 9	crystal lized glass 1.0 mm	alumin um 2000 Å	SiO2 (\geq 90%) 2000 Å	100 (5)	100 (60)	Com p. Ex. 9	same as Ex. 9	same as Ex. 9	—	90 (2)	100 (60)
Ex 10	PET 0.2 mm	alumin um 2000 Å	SiO2 (\geq 90%) 2000 Å	95 (5)	100 (60)	Com p. Ex. 10	same as Ex. 10	same as Ex. 10	—	90 (2)	100 (60)

As is clear from Tables 1 and 2, good radiation sensitivity and sharpness are obtained with the radiation image conversion panels A to J of the present invention.

5 The reason such good results were obtained is believed to be that with the radiation image conversion panel of the present invention, the transparent thin film layer is present between the stimuable phosphor layer and the metal surface of the support, preventing contact between the two, and therefore the stimuable phosphor layer and the metal surface
10 of the support remain in an extremely chemically stable state even during metallizing (at a temperature of 200°C) and annealing (at a temperature of 400°C).

The comparative radiation image conversion panels a to j, however, were inferior to the radiation image conversion
15 panels A to J of the present invention in their radiation sensitivity and/or sharpness. This is believed to be because no transparent thin film layer was provided with the comparative radiation image conversion panels, so the metal surface of the support underwent a chemical reaction with the
20 stimuable phosphor in the stimuable phosphor layer during annealing and became corroded, which resulted in inferior radiation sensitivity and image sharpness.

Effect of the Invention

25 As described in detail above, with the radiation image conversion panel of the present invention, a transparent thin

film layer is provided between the stimuable phosphor layer and the metal surface of the support, so there is no danger of the metal surface of the support being corroded by the stimuable phosphor in the stimuable phosphor layer and remains mechanically and chemically stable over an extended period, so the radiation sensitivity and image sharpness are good from the outset, and furthermore these good characteristics remain stable for an extended period.

4. Brief Description of the Drawings

Fig. 1 is a cross section of an example of the radiation image conversion panel of the present invention;

Fig. 2 is a cross section of another example of the radiation image conversion panel of the present invention; and

Fig. 3 is a simplified diagram of a radiation image conversion apparatus.

Key:

1 support

1A non-metal substrate

1B metal layer

1' metal support

2 transparent thin film layer

3 stimuable phosphor layer

4 protective layer

5 radiation image conversion apparatus

- 5 6 subject
 7 radiation image conversion panel
 8 stimulating light source
 9 photo-electric converter
 10 reproduction unit
 11 display unit
 12 filter

Agent: Masahiko Oi, Patent Attorney [seal]

10

Figure 1

Figure 2

Figure 3